

huvud 1977

STUDIER ÖVER

ATOMSPEKTRA AV FOSFOR

GEMENSAM AVHANDLING FÖR FILOSOFIE DOKTORSEXAMEN

AVHANDLINGEN KOMMER ATT FÖRSVARAS VID EN
OFFENTLIG DISPUTATION Å FYSISKA INSTITUTIONENS
FÖRELÄSNINGSSAL B
MÅNDAGEN DEN 12 DECEMBER 1977 KL 1015.

AV

CARL ERIK MAGNUSSON
FIL.MAG., HLD.

PER OLOF ZETTERBERG
FIL.MAG., HLD.



STUDIER ÖVER

ATOMSPEKTRA AV FOSFOR.

GEMENSAM AVHANDLING FÖR FILOSOFIE DOKTORSEXAMEN

AVHANDLINGEN KOMMER ATT FÖRSVARAS VID EN
OFFENTLIG DISPUTATION Å FYSISKA INSTITUTIONENS
FÖRELÄSNINGSSAL B

MÅNDAGEN DEN 12 DECEMBER 1977 KL 1015.

AV

CARL ERIK MAGNUSSON

FIL.MAG. HLD.

PER OLOF ZETTERBERG

FIL.MAG. HLD.

STUDIER OVER

ATOMSPEKTRA AV FOSFOR.

GEMENSAM AVHANDLING FOR FILDORFIS DOKTOR-EXAMEN

AVHANDLINGEN NUMMER 211 FÖRSLÄNKS VIG EN

OFFENTLIG DISPUTATION A FYSISKA INSTITUTIONEN

FÖRELÄSNINGSAL 2

HÅRDBOKEN DEN 12 DECEMBER 1917 KL 10.15



PER CLOP ZITTERBERG

FIL. MAG. HED.

CARL ERIK BARNSSON

FIL. MAG. HED.

Studier över atomspektra av fosfor.

Sedan ca 100 år tillbaka har ett stort antal upptagningar av atomspektra av fosfor gjorts. I det viktiga området över luftens transmissionsgräns (ca 2000 Å) bygger alla tidigare analyser av dessa spektra på Geuters [1] våglängdslista från 1907, där de flesta linjerna kommer från ett Geissler-rör. Vi har nu identifierat ett stort antal linjer i hans lista, men våglängdsnoggrannheten är inte av nutida standard. Senare upptagningar av fosforspektra P III - P V har i huvudsak gjorts med öppen vakuum-gnista och begränsats till det vakuumultravioletta området under 2000 Å. Sedan dess har den glidande vakuum-gnistan utvecklats [2]. Den lämpar sig väl för fasta ämnen, och ger en jämförelsevis fullständig excitation av spektra av joniserade atomer. Den kan fås att arbeta vid lägre spänningar än den öppna gnistan, vilket är väsentligt för linjekvaliteten. Detta gäller i synnerhet för övergångar i den vätelika delen av termsystemet, som är viktig speciellt för gränsbestämning.

Våra arbeten är ett led i den systematiska undersökning av spektra i början av periodiska systemet som utförts vid avdelningen under ledning av Bengt Edlén. De har avsett främst att utvidga men också att kontrollera och i förekommande fall korrigera tidigare analyser. Vid studierna av fosfor har ca 200 plåtar tagits i området 200-9800 Å på två utmärkta spektrografer vid avdelningen. Dessa instrument har varit en av förutsättningarna för den avsevärt förbättrade noggrannhet i termvärdena, som beräknats på grundval av de nya våglängdsmätningarna.

En stor del av tiden som arbetena tagit i anspråk har lagts på sökandet efter energinivåer, och vi vill därför sammanfatta de allmänna metodiska erfarenheter, som kan dragas ur detta arbete. De djupast ligande termerna kombinerar starkt med grundtermen och dem kan man ofta finna genom att direkt bedöma linjegruppers utseende på plåtarna.

Dessa termer är f.ö. ofta redan kända. Om grundtermen har finstruktur och kombinationer till en serie faller inom ett kortvågigt område, kan i serien ofta flera led följas direkt på plåten. Det gäller t. ex. s-serien i P III. I annat fall kan man med minst två led extrapolera approximativa termvärden, vilket går utan komplikationer i ett enkelt spektrum som P V. I de mera komplicerade fallen P IV och P III försvåras detta av störningar mellan termer hörande till olika gränser. Här kan en datamässig addition av linjers vågtal till redan kända nivåer vara praktisk för att snabbt söka igenom de energiintervall som kan komma ifråga. Ett singulettssystem som i P IV kan erbjuda en svår analys. Här kan man emellertid först söka finna tripletterna i motsvarande konfiguration, där man har hjälp av finstrukturen, och sedan med hjälp av teoretiska relationer lokalisera singulettterna. En växelvis analys av olika system har visat sig mycket användbar även i P III. Den datamässiga sökningen ger den nyttiga erfarenheten, att antalet tillfälliga koincidenser ökar snabbt med antalet inblandade linjer. Därför måste varje på detta sätt funnen term underkastas en kritisk prövning. Den måste uppvisa alla kombinationer som är möjliga. Linjerna måste ha rimliga intensiteter samt experimentellt kunna tillskrivas ifrågasvarande jonisationsgrad. I vissa fall kan linjeprofilen ge viktig upplysning. Om två termer stör varandra bör detta dessutom framgå av kombinationsegenskaperna och avspeglas i Ritzdiagram. Vi har som ytterligare kontroll anpassat de teoretiska energimatriserna för ett antal konfigurationer i P IV och P III till de nivåer, som kan förväntas vara ostörda, och härigenom få en kvalitativ uppfattning av ev. störningar. Isoelektroniska jämförelser har också varit mycket användbara och kommer att bli ännu mer effektiva för högre led i sekvenserna.

Avhandlingen omfattar följande publicerade arbeten:

- I. Grating Ghosts of an Unusual Kind
Journal of the Optical Society of America 62, 1525 (1972)
(Tillsammans med H.P. Palenius)
- II. The Spectrum and Term System of P V
Physica Scripta 10, 177 (1974)
- III. The Spectrum and Term System of P IV
Physica Scripta 15, 189 (1977)
- IV. The Spectrum of Doubly Ionized Phosphorus, P III
Physica Scripta 15, 237 (1977)

Arbete I, II (experimentella delen) och IV försvaras av Carl Erik Magnusson, medan arbete II (beräkningsdelen) och III försvaras av Per Olof Zetterberg.

I arbete I redogörs för spöklinjer av ovanligt slag, som produceras av gittret i normalincidens-spektrografen vid skenbara våglängder långt under transmissionsgränsen för LiF. Två sådana linjer som förekommit på exponeringar av fluor- resp. fosforspektra med samma ljuskälla identifierades som spöklinjer av resonanslinjerna i Be II (3130 Å). En redogörelse för artikeln gavs vid fjärde EGAS-konferensen i Amsterdam 1972.

Uppsats II behandlar upptagning och analys av fyra gånger joniserat fosfor, som är Na I-liknande. Arbetet ledde till en utvidgning av det vätelika systemet och till en avsevärd förbättring av termvärdena. Identifieringen av linjen λ 489 Å som den elektriska kvadrupol övergången $3s\ ^2S - 3d\ ^2D$ stöds nu av den analoga övergången i Si IV,

för vilken vi observerat våglängden 623.540 Å medan den beräknade är 623.539 Å. I detta våglängdsområde får vi Si IV-exponeringar, som är betydligt starkare än Toressons [3]. Detta kan bero på att vi använt en ny spektrograf med ett guldgitter som har utmärkt reflexionsförmåga. Vi använde också en modifikation av Toressons ljuskälla, i det vi ersatte de solida kiselplattorna med plattor sintrade av Si-pulver. Pulvret pressades i en aluminiumcylinder till ca 10^8 Pa (10^3 atm), varefter cylindern upphettades så att aluminiumet smälte bort.

En jämförelse mellan kisel- och fosforexponeringarna är intressant så till vida, att det är betydligt lättare att få gnistan att gå jämnt med Si än med P. Fosfor är svårhanterligt då den stabila modifikationen beror av temperatur och tryck, varför det finns en tendens till plötsliga förändringar i urladdningens egenskaper. Betingelserna vid exponering måste avpassas så att ljuskällan går stadigt under hela exponeringstiden samtidigt som den jonisationsgrad exponeringen avser gynnas.

Trots att P V arbetet leder till signifikanta förändringar i termvärdena, har gränsens energivärde ej ändrats. Detta beror på att vi vid konstruktion av polarisationsdiagrammet ej tagit hänsyn till $6h\ ^2H$, vilken tidigare användes av Robinson [4] för en isoelektronisk extrapolation av gränsen. Man kan vänta sig att denna term påverkas systematiskt av Starkeffekt, vilket också antyds av tecknet för avvikelsen i diagrammet. Breda linjer vid 7618 Å och 2998 Å, svarande mot övergångar mellan termer med $n=7$ och $n=8$ resp. $n=6$ och $n=8$ i vätelika systemet har senare observerats, men de förbättrar ej noggrannheten i det beräknade systemet. P V är det första spektret i Na I- sekvensen med positiv finstrukturuppspaltning i D-seriens två lägsta led.

Uppsats III redovisar den experimentella upptagningen och analysen av P IV, som är ett tvåelektronspektrum. Flera nivåer i den

tidigare analysen måste förkastas. Den i Mg I- sekvensen så påfallande störningen mellan $3snd\ ^1D$ - serien och $3p^2\ ^1D$ - termen belyses i ett Ritzdiagram. Det av Ekberg och andra föreslagna bytet av beteckningarna $3s3d\ ^1D$ och $3p^2\ ^1D$ har genomförts med stöd av en isoelektronisk jämförelse. Spektret uppvisar talrika exempel på andra störningar mellan termer hörande till de lägsta gränserna $3s\ ^2S$ och $3p\ ^2P$. Förutom störningen i absoluta termvärdet, som avspeglas i Ritzdiagram, påverkas också tripletternas finstruktur-uppspaltning. Diagrammen som åskådliggör störningen av finstrukturintervall har konstruerats så att LS-kopplade termer i en ostörd serie med $3s\ ^2S$ som gräns skulle ligga på horisontella räta linjer. Analysen stöder den generella iakttagelsen att störningarna är starkare för singuletter än för tripletter.

Finstrukturuppspaltningen i $3s3d\ ^3D$ är intressant i Mg I- sekvensen. Den åskådliggöres i Fig. 1. För P IV är uppspaltningen 0 inom mätnoggrannheten.

Då ljuset från plasmat passerar kall gas av atomärt fosfor förekommer absorption som leder till självomvändning på starka exponeringar hos linjer som kombinerar med $3s3p\ ^3P_{1,2}$ och grundtermen.

Edlén förutsäger i en översiktsartikel från år 1973 [5] möjligheten att finna termer av $3d^2$ i led ovanför Si III i Mg I- sekvensen. I P IV har vi funnit termerna 3F , 3P och 1D av denna konfiguration.

Fosfor är sparsamt förekommande i solspektrum, men interkombinationslinjerna $3s^2\ ^1S_0 - 3s3p\ ^3P_{1,2}$ har observerats. På våra spektrogram är dessa linjer ganska starka. Nivån $3s3p\ ^3P_0$ är metastabil oberoende av koppling och multipolaritet.

Vid gränsbestämningen har i polarisationsdiagrammet hänsyn ej tagits till G- termer, eftersom dessa är störda. Liksom i Si III

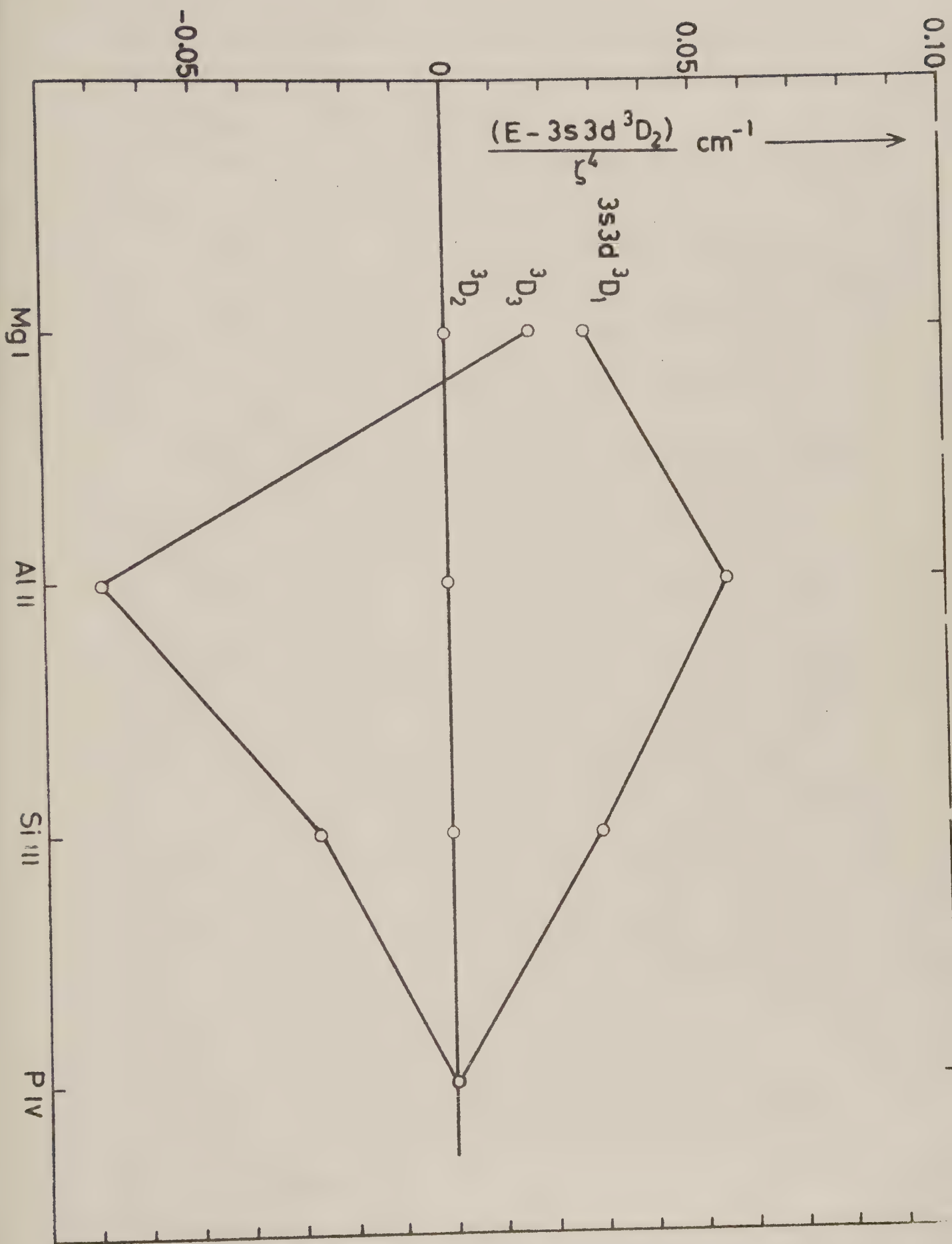


Fig. 1. Finstrukturuppdelning hos $3s3d\ ^3D$ i början av Mg I- sekvensen

ligger övriga vätelika termer på en rät linje inom sina felgränser. Det kan tyckas förvånande, att polarisationsbegreppet fungerar så bra, trots att atomresten har ett öppet $3s$ -skal. Det nya värdet för gränsen ligger ca 600 cm^{-1} över det i AEL angivna.

Preliminär rapport om analyserna i arbetena III och IV lämnades vid åttonde EGAS-konferensen i Oxford 1976.

I sista uppsatsen (IV) redogöres för upptagning och analys av P III, vars grundkonfiguration är $3s^2 3p$. Excitation av $3p$ -elektronen leder till ett dubblettssystem som hör till gränsen $3s^2 \ ^1S$. Excitation i $3s^2$ -skalet leder till dubletter och kvartetter med lägsta gränsterm $3s3p \ ^3P$.

Kraftiga störningar uppkommer genom blandningen av de två dubblett-systemen. Som antyds i Ritzdiagram och intervalldiagram av $np \ ^2P$ -serien är konfigurationerna $3s3p3d$, $3s3p4s$, $3p^3$, $3s^2 5p$ och $3s^2 6p$ mer eller mindre blandade. En teoretisk beräkning av störningsparametrarna genom en minsta kvadratanpassning till de experimentella nivåerna har ännu ej genomförts, men erbjuder ett intressant projekt. Hittills har räkning skett endast konfigurationsvis. Hartree-Fock program kan ha svårt att konvergera för konfigurationer med öppna s -skal ($3s3p4s$), vilket påpekats av Jörgen Hansen i hans avhandling. Vid anpassning av HF-parametrarna kan de experimentella kvartett-nivåerna ge viss information då de är betydligt mindre störda än dubbletterna. Exempelvis ligger nivåerna med j -värdena $1/2$ och $3/2$ i $3s3p4s \ ^4P$ nära $3s^2 5p \ ^2P$ och växelverkar med dem, vilket också avslöjas av deras interkombinationsegenskaper. För både P III och P IV ligger HF-parametrarna i regel inom 15% från de beräknade, med undantag för parametern $G_1(sp)$ i P III. För den ger Edlén's metod att studera ζ -beroendet en betydligt bättre uppskattning, på ca $2/3$ av HF-värdet.

LS-symboler har använts genomgående. Även hos en del av de kvartett-termer som väntas vara relativt ostörda, förekommer dock

väsentliga avvikelser från de förhållanden mellan finstrukturintervallen som väntas vid LS-koppling.

Finstrukturuppspaltningen i $3d^2D$ -serierna uppvisar en anomal i början av Al I-sekvensen, liksom fallet är i Na I- och Mg I-sekvenserna.

Interkombinationslinjerna $3s^23p^2P - 3s3p^2^4P$ har nu observerats både i laboratorie- och solspektra. Ett stort antal linjer i P III-P V har också observerats i några stjärnor.

På starka exponeringar framträder självomvändning hos kombinationer med grundtermen resp. $3s3p^2^4P$ eller $3s3p3d^4F$.

Värdet för lägsta gränsen har bestämts med hjälp av tre termer i nh^2H -serien, eftersom ng^2G -serien är störd. Det erhållna värdet är ca 300 cm^{-1} högre än det, som anges i AEL.

Till vår lärare, professor Bengt Edlén, vill vi rikta ett varmt tack för inspirerande handledning under de gångna åren. Det intresse han visat för varje detalj av vårt arbete har varit mycket stimulerande. Vårt varma tack går också till professor Indrek Martinson för hans aktiva intresse och beredvillighet att dela med sig av sin överblick av ämnet. Vi vill också tacka alla de vänner och kolleger på vår egen avdelning såväl som på avdelningen för atomfysik vid LTH, vilka hjälpt oss i och visat intresse för vårt arbete. Detta gäller inte minst dem, som alltid villigt ställt sin yrkesskicklighet till vårt förfogande och därigenom möjliggjort vår verksamhet.

Referenser

1. Geuter, P., Zeits. f. wiss. Photographie 5, 1 (1907)
2. Minnhagen, L., Journal of Research of the NBS 68C, 237 (1964)
3. Toresson, Y., Arkiv för Fysik 17, 179 (1960)
4. Robinson, H.A., Physical Review 51, 726 (1937)
5. Edlén, B., Physica Scripta 7, 93 (1973)

